

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-063023

(43)Date of publication of application : 21.05.1979

(51)Int.Cl.
 C07C 69/96
 B01J 31/12
 C07C 68/06
 // C08G 63/62

(21)Application number : 52-128388

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.10.1977

(72)Inventor : YAMAZAKI SHO
 NAKAHAMA SEIICHI
 ENDO KAZUO

(54) ESTER EXCHANGE OF CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a different kind of neutral carbonate easily and in high yield by the ester exchange of an inexpensive hydroxy compound with a carbonate using a novel ester exchange catalyst.

CONSTITUTION: The objective compound, e.g. dimethyl carbonate, is obtained by the ester exchange of hydroxy compound of formula I (R²=hydrocarbon residue of m valent; m<1), e.g. methanol, with a cyclic carbonate of formula II (R³-4 are H, hydrocarbon residue) or a chain carbonate of formula III (R⁵-6 are hydrocarbon residue) at 20W300° C in the presence of a catalyst comprising Sn alkoxide of formula IV (R and R¹ are R⁵-6, ≠O, 1-2; tow R¹s may form one alkylene), e.g. Sn di-n-butylidimethoxide. An organic Sn oxide of formula R₂SnO can be used as the raw material of the catalyst, because it converted to the compound of formula IV during the reaction. The recovered catalyst can be reused as it is.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—63023

⑬Int. Cl.³ 識別記号 ⑭日本分類 庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)5月21日
 C 07 C 69/96 16 B 81 7824—4H
 B 01 J 31/12 16 C 781 7059—4G 発明の数 1
 C 07 C 68/06 // 16 E 38 7824—4H 審査請求 有
 C 08 G 63/62 26(5) D 2 7102—4J
 26(5) D 20 L 13
 26(5) D 3
 13(9) G 42 (全 6 頁)

⑯カーボネートのエステル交換方法

横浜市桜台48番地の17

⑰発明者 遠藤一夫

⑱特 願 昭52—128386

横浜市緑区しらとり台26番地の4

⑲出 願 昭52(1977)10月26日

⑳発明者 山崎升

㉑出 願 人 三菱化成工業株式会社

東京都世田谷区瀬田二丁目11番7号

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

㉒同 中浜裕一

㉓代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

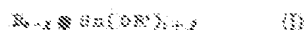
説 明

1. 発明の名称

カーボネートのエステル交換方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中、R₁は炭化水素残基、R₂は炭化水素残基、またはH～2の整数を表わす、2つのR₂が1つのアルキレン基を覆わしていてもよい。)

で示される錯アルコキサイド類の存在下、

ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換方法。

(2) 特許請求の範囲第1項記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物が一般式(II)

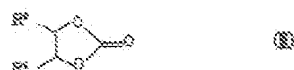


(式中、R₃は炭素原子を含んでいてもよいn個の炭化水素残基、nは1以上の整数を表わす。)

で示される化合物であることを特徴とする方

法。

(3) 特許請求の範囲第1項または第2項記載のエステル交換方法において、カーボネートが一般式(III)



(式中、R₄およびR₅は炭化水素残基または炭化水素残基を表わす。)

で示される環状カーボネートおよび一般式(IV)



(式中、R₆およびR₇は炭化水素残基を表わす。)

で示される環状カーボネートからなる群から選ばれたものであることを特徴とする方法。

(4) 特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエステル交換方法において、

より〜よりでヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴

とする方法。

- (5) 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエステル交換方法において、ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比を0.0001〜1とすることを特徴とする方法。
- (6) 特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のエステル交換方法において、カーボネートに対する錐アルコキシサイド基のモル比を0.0001〜1とすることを特徴とする方法。
- (7) 特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のエステル交換方法において、Rが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。
- (8) 特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のエステル交換方法において、Rが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。
- (9) 特許請求の範囲第5項ないし第8項のいずれかに記載のエステル交換方法において、Rが脂肪族炭化水素基であることを特徴とする方法。

れかに記載のエステル交換方法において、Rが芳香族炭化水素基であることを特徴とする方法。

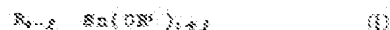
2. 発明の詳細な説明

本発明は、カーボネートのエステル交換方法に関するものである。詳しくは、ヒドロキシ化合物とカーボネートからエステル交換反応により異なる種類のカーボネートを製造する方法の改良に関するものである。

従来、カーボネートは各種の方法で合成できることが知られているが、中性カーボネートはクロルギ酸エステルを使用するなど高価な原料を必要とするので、その改良が図られている。

本発明者等は、工業的に有利に所望のカーボネートを製造することを目的に調査研究した結果、新たなエステル交換反応用酸基を見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は一般式(I)



（式中、Rは炭化水素基、R'は炭化水素基

基、nは0〜5の整数を要せず、2つのRが1つのアルキレン基を要しているともよい。）で示される錐アルコキシサイド基の存在下、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させることを特徴とするカーボネートのエステル交換方法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、前記一般式(I)で示される錐アルコキシサイド基を酸基として用いる。(I)式中のRとしては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、isopropyl、n-ブチル等の炭素数1〜3のアルキル基およびフェニル、トリル、ナフチル等の炭素数4〜10のアリール基などを挙げることができる。

Rとしては、上述したと同様なものを例示することができる。また、2つのRが1つのアルキレン基を要している場合としては、例えば1,3-エチレンなどの炭素数2〜6のアルキレン基を挙げることができる。

一般式(I)で示される錐アルコキシサイド基と

しては、例えばトリブチルメトキシ錐、トリブチルエトキシ錐、トリエチルメトキシ錐、トリエチルエトキシ錐、トリメチルメトキシ錐、トリブチルフェノキシ錐などのトリアルキルアルコキシ錐、ジブチルメトキシ錐、ジブチルジエトキシ錐、ジブチルジプロトキシ錐、ジエチルジメトキシ錐、ジエチルジエトキシ錐、ジメチルジメトキシ錐、ジブチルエチレンジオキシ錐、ジエチルエチレンジオキシ錐、ジブチルジフェノキシ錐などのジアルキルジアルコキシ錐、ジフェニルジメトキシ錐、ジフェニルジエトキシ錐、ジブチルジブチルジフェノキシ錐などのアルキルトリアルコキシ錐などが挙げられる。

勿論、これらの酸基成分は4種以上併用してもよいし、他の酸基成分を加えてもよい。

テトラアルコキシ錐を用いると、殆んど目的

とするエステル交換反応は進行しない。

本発明方法においては、一般式(9)



(式中、Rは炭素と同族とする。)

で示される有機錫化合物を触媒原料として用いても、反応系内で触媒式(1)で示される錫アルコキシド類となつて、触媒としての作用を有する。

本発明方法においては、ヒドロキシ化合物とカーボネートをエステル交換反応させる。ヒドロキシ化合物は、触媒に結合した水酸基を含む有機化合物の総称である。ヒドロキシ化合物としては、例えば、アルコールおよびフェノール類があげられるが、通常は一般式(10)



(式中、Rは炭素原子を含んでいてもよい。Rの炭化水素残基、Rは1以上の数値を表わす。)で示されるものを用いる。

Rとしては、前記したRと同族なもののほか、ハロゲン原子などの置換基をもつアルキル

基、ビス(ゲーフエエレン)メタン、1,1'-ビス(ゲーフエエレン)エタン、2,2'-ビス(ゲーフエエレン)プロパンなどのビスフェエレンアルカン、ビス(ゲーフエエレン)スルホンなどのビスフェエレンスルホン、ビス(ゲーフエエレン)エーテルなどのビスフェエレンエーテルなどを挙げることができる。

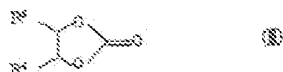
Rは通常1または2である。

一般式(10)で示されるヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどの脂肪族アルコール、メチルシクロヘキサノール、シクロヘキサノールなどの脂環式アルコールおよびフェノール、クレゾールなどのフェノール類、2,2'-ビス(ゲーフエエレン)プロパン、1,1'-ビス(ゲーフエエレン)1,1'-ジフェニルエタン、ビス(ゲーフエエレン)スルホン、ビス(ゲーフエエレン)エーテルなどのビスフェノール類などが挙げられる。

勿論、2種以上のヒドロキシ化合物を併用してもよい。

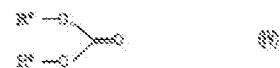
ヒドロキシ化合物はそのまま用いてもよいし、触媒および反応に不活性な溶媒で希釈してもよい。

ヒドロキシ化合物とのエステル交換反応に供するカーボネートは、通常一般式(11)



(式中、RおよびR'は水素原子または炭化水素残基を表わす。)

で示される脂肪カーボネートまたは一般式(12)



(式中、RおよびR'は炭化水素残基を表わす。)で示される脂肪カーボネートを用いる。

RおよびR'としては、水素原子の他前記したRと同族なものを挙げることができ、RとR'は同一でもよい。

また、RおよびR'としては、前記したRと同族なものを挙げることができ、RとR'は同一でもよい。

一般式(11)で示される脂肪カーボネートとしては、エチレンカーボネート、1,2-ジブチレンカーボネート、1,2-ジペンチレンカーボネート、2,2'-ジブチレンカーボネート、スチレンカーボネートなどが挙げられる。

また、一般式(12)で示される脂肪カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルジブチルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネートなどが挙げられる。

このようなカーボネートも、そのままエステル交換反応系に加えてもよいし、また前記したような不活性溶媒に希釈させて加えてもよい。

エステル交換反応に供するカーボネートとヒドロキシ化合物の比は、エステル交換反応で生成するカーボネートの種類により相違するが、

ヒドロキシ化合物に対するカーボネートのモル比で通常0.0005〜1とするのがよい。

エステル交換反応に供するカーボネートに対するアルコキシライド類のモル比は、通常0.0001〜1、好ましくは $\frac{0.001}{0.0001}$ 〜0.1とするのがよい。触媒成分の量が少なすぎれば、反応が十分に進行しないし、多すぎてもそれに伴う副産物の向上がみられないので好ましくない。

反応温度は、通常50〜200°Cで、好ましくは70〜150°Cである。温度が低すぎれば反応速度が遅いし、また高すぎれば触媒の失活や生成したカーボネートの分解等をもたらす好ましくない。

本発明方法によれば、安価なヒドロキシ化合物とカーボネートから種々の有機化学原料として有用な中性カーボネートを容易かつ高収率で得ることができる。

本発明の効果を更に詳しく説明すると、比較的安価な中性カーボネート類を原料として、製造することがより困難なカーボ

ネート類をエステル交換反応により容易に製造することができる。たとえば、工業的に安価に大量に供給されるエチレンオキサイドからエチレンカーボネートは容易に入手できる。これを原料としてブタノールと反応させればジブチルカーボネートがまたフェノールと反応させればジフェニルカーボネートが得られる。ヒドロキシ化合物として多価ヒドロキシ化合物を用いればポリカーボネート類を製造することも可能である。たとえば、ジブチルカーボネートと1,4-ブタンジオールとからポリブチレンカーボネートが、ジメチルカーボネートと2,2,4,4-テトラヒドロキシシクロペンタン-1,3-ジオールとからポリカーボネートを製造することができる。

また、反応条件を適当に調節することによりエステル交換反応を制御して同様の酸化水素量を有するカーボネートから2つの異なる酸化水素量を有するカーボネートを製造することも可能である。

このように、本発明方法を用いることにより

さまざまなカーボネートとヒドロキシ化合物の組み合わせで所望のカーボネート類を容易に得ることができるのである。

さらに、本発明方法は回収された触媒をそのまま再利用率することもできる。

以下の実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1〜4

内容物1000ccのステンレス製耐圧反応管に500ccのメタノールと所定量のエチレンカーボネートおよび触媒としてジエーブチルジメトキシ錫をチャージし、室温下で所定温度、所定時間反応した。

冷却後、生成物を取り出し、ガスクロマトグラフにより生成したジメチルカーボネートを定量した。結果は表1〜4にまとめて記した。

実施例1〜4

実施例1と同手順でメタノールの代りにエタノールを用い、触媒としてジエーブチルジ

メトキシ錫を用いて反応を行った。結果は表1〜4にまとめて記した。

実施例5〜7

実施例1と同手順でメタノールの代りにジブチノールを用い、触媒としてジエーブチルジメトキシ錫を用いて反応を行った。結果は表1〜4にまとめて記した。

実施例8〜10

実施例1と同手順で触媒として種々のアルキル錫アルコキシライドを用いて150°Cで1時間反応させた。結果を表1〜4にまとめて記した。

触媒としてテトラメトキシ錫を用いて実施例5および6と同一条件で反応させたところ、ジメチルカーボネートの収率は僅かに高かった。

なお、収率はエステル交換反応に供したカーボネートあたりのモル収率例である。(以下同様)

(CH_3CO)₂ = 24.0 : 24.0 : 1 である。白色フックス状のポリブチレンカーボネートが生成した。

実施例 21

実施例 20 と同様仕込み原料モル比をジブタンジオール : (p-BuO)₂CO : $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$ (CH_3CO)₂ = 24.0 : 24.0 : 1 で実施した。

白色粉状のポリブチレンカーボネートが得られた。ジブタンジオールカーボネートの収率は 54.5% であった。

実施例 22 (触媒の繰返し使用)

実施例 1 と同手順でメタノール 5.0 g とエチレンカーボネートおよび触媒としてジブタンジオールジエタレンジオキシドを用いて 1.5 g ので 1 時間反応させた。

生成物は減圧下 50℃ 以下の温度で未反応のメタノール、生成物のジメチルカーボネートおよびエチレンジオキシドの大部分を除去した。残りの未反応エチレンカーボネートとともに残った触媒再びメタノールとエチレンカーボネートを加えて 1.5 g ので 1 時間反応を実施した。

つ実施した。

仕込み原料のモル比はフェノール : (p-BuO)₂CO : $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$ (CH_3CO)₂ = 40 : 40 : 1 である。

生成物としてジブフェニルカーボネートとジブタンジブフェニルカーボネートがそれぞれ 0.5 g と 0.5 g の収率で得られた。

実施例 23

実施例 22 と同手順で触媒としてジブタンジブフェニルジエタレンジオキシドを用いて行つた。

生成物としてジブフェニルカーボネートとジブタンジブフェニルカーボネートがそれぞれ 2.5 g と 2.5 g の収率で得られた。

実施例 24

実施例 22 と同手順で、仕込み原料のモル比をフェノール : (p-BuO)₂CO : $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$ (CH_3CO)₂ = 40 : 40 : 1 に変えて且つ 1.5 g の 50℃ の減圧下で生成するジブタンノールを除去しながら実施した。

生成物としてジブフェニルカーボネートとジブタンジブフェニルカーボネートがそれぞれ 2.5 g と


特開 54-53023 (S)

この操作を 3 回繰返して触媒の活性の変化を検討した。触媒の使用回数と反応収率を表 2 にまとめて記した。

表 2

触媒使用回数	仕 込 み 比		ジブタンカーボネート収率 (%)
	A ※1	B ※2	
1 回 目	32.4	2.2	90.7
2 回 目	32.4	2.2	80.0
3 回 目	32.4	2.2	67.8
4 回 目	32.4	2.2	75.2

※1 MeOEt /エチレンカーボネート (モル比)

※2 エチレンカーボネート / $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$  (モル比)

実施例 25

実施例 22 と同一装置を用いて、フェノール 1.0 g とジブタンジブフェニルカーボネートおよびジブタンジブフェニルジエタレンジオキシドを用いて 1.5 g ので 1 時間反応させた。その際反応器に窒素ガスを導入して生成するジブタンノールを除去させつ

て 0.5 g の収率で得られた。

実施例 26

実施例 20 と同手順で、仕込み原料モル比をジブタンジオール : (p-BuO)₂CO : $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$ (CH_3CO)₂ = 24.00 : 24.00 : 1 に変えて実施した。平均分子量 3900 のポリブチレンカーボネートが得られた。

実施例 27

2,2'-ビス(4'-ヒドロキシブフェニル)プロパン (ビスブフェノール) を 5.5 g 用いて実施例 22 と同一装置を用いてジブタンジブフェニルカーボネートおよびジブタンジブフェニルジエタレンジオキシドを用いて 1.5 g ので 1 時間反応させた。その間 1.5 g の 50℃ の減圧に保ち、生成するジブタンノールを除去しながら実施した。

仕込み原料モル比はビスブフェノール A : (p-BuO)₂CO : $\text{p-Bu}_2\text{Sn}$ (CH_3CO)₂ = 40 : 40 : 1 である。生成物として平均分子量 4600 のポリカーボネートが得られた。